

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 57095071  
PUBLICATION DATE : 12-06-82

APPLICATION DATE : 04-12-80  
APPLICATION NUMBER : 55171802

APPLICANT : FUJIKURA LTD;

INVENTOR : KUMAKURA KATSUHEI;

INT.CL. : H01M 2/16

TITLE : MANUFACTURE OF SEPARATOR FOR ACID BATTERY

ABSTRACT : PURPOSE: To reduce the resistance of a battery with an extremely small diameter of the holes in a separator by making either a polyolefin powder with a mean grain diameter of below a given value, or a mixture prepared by adding a given amount of a silica powder to the former polyolefin powder into a slurry by use of a low-boiling-point liquid, and making a web to be impregnated and coated with this slurry.

CONSTITUTION: A low-boiling-point liquid such as water or alcohol is added to either a polyolefin powder with a mean grain diameter of below 10 $\mu$ m, such as polyethylene or polypropylene powder, or a mixture powder consisting of the former polyolefin powder and 5-70wt% of a silica powder such as activated clay or silica powder, thereby making a slurry. A web made of a woven cloth or the like prepared from polyolefin fiber is impregnated with the former slurry, and the web coated with the slurry is dried before it is subjected to calendering, thus a separator for an acid battery is manufactured.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭57—95071

⑥ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 2/16

識別記号

庁内整理番号  
7268—5H

⑬ 公開 昭和57年(1982)6月12日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 酸電池用セパレータの製造方法

⑯ 特 願 昭55—171802  
⑰ 出 願 昭55(1980)12月4日  
⑱ 発 明 者 中山邦之  
東京都江東区木場1—5—1 藤  
倉電線株式会社内  
⑲ 発 明 者 中山四郎  
東京都江東区木場1—5—1 藤

倉電線株式会社内  
⑳ 発 明 者 熊倉勝平  
東京都江東区木場1—5—1 藤  
倉電線株式会社内  
㉑ 出 願 人 藤倉電線株式会社  
東京都江東区木場1丁目5番1  
号  
㉒ 代 理 人 弁理士 山本亮一

明 細 書

1. 発明の名称

酸電池用セパレータの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 10  $\mu$ m 以下の平均粒子径をもつポリオレフィン系粉末または、これに同じ粒子径をもつシリカ系粉末を5～70重量%添加した混合粉末を、低沸点液体で分散またはスラリー化したものをウェブに含浸、塗布、乾燥することを特徴とする酸電池用セパレータの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は酸電池用セパレータの製造方法に関するものである。従来の酸電池用セパレータには、リッターバルブをフェノール樹脂で処理したもの、バルブにシリカ粉末やガラス繊維をすきこんだりフェノール樹脂で処理したものからなるセルローズ系セパレータ、ゴムにシリカゲル等を練りこんだもの、ゴムに炭酸カルシウム粉末を練りこみ

カルシウムを溶出させたものからなるゴム系セパレータとか、塩化ビニルやアクリル系樹脂を溶剤に溶解して織布や不織布のウェブに含浸塗布した後、乾式法や湿式法を用いて微孔質体をもうけた合成樹脂系セパレータがある。

これらのうち、リッターバルブをフェノール樹脂で処理したセルローズ系セパレータは、形成される微孔径が大きく、むらがあり、電気抵抗が大きい欠点がある。

これに対しゴム系セパレータは高価で厚さがある理由から、スペースファクタを重視し、厚さ制限のあるセパレータには不向きである。また、合成樹脂系の塩化ビニル製セパレータは電極反応による影響で、塩素イオンを生じ鉛電池の電極を消耗させるおそれがあるほか、微孔径が電極反応によつて破壊され、電極はく離物の移動を防ぐ効果がなくなるなどの不利がある。

酸電池用セパレータに要求される特性は(1)最大

孔径が小さいこと、(2)電気抵抗が小さいこと、(3)耐薬品、耐電極反応に強いこと、であるが、これらのセパレータはいずれも特性上の基本である効果において不十分である。

一般に電池用セパレータの特性要素となる微孔径の大きさや、電解液含浸時の電気抵抗は、セパレータの製法によつて決定され、セパレータの化学的耐性、機械的強度はもつぱら材料の選択、構成によつて決定される。

本発明者らはこの点について鋭意研究した結果、微孔径で、かつ電解液含浸時の電気抵抗が十分小さく、電極反応によつておかされることのないセパレータを得ることに成功し、本発明を完成した。すなわち、本発明は10 $\mu$ m以下の平均粒子径をもつポリオレフィン系粉末またはこれに同じ粒子径のシリカ系粉末を5~70重量%添加した混合粉末を、低沸点液体で分散またはスラリー化したものをウェブに含浸、塗布、乾燥することとを特徴

の特性要素である孔径が決まるため、特に重要な意味をもっており、セパレータの特性上から、いずれも10 $\mu$ m以下のものでなければならない。

本発明の方法では、前記ポリオレフィン系粉末を低沸点液体に分散させたもの、または前記ポリオレフィン系粉末にその5~70重量%の前記シリカ系粉末を混合したものを低沸点液体によつてスラリーにしたものをウェブに含浸、塗布させるのであるが、この場合のウェブは最終のセパレータの強度および厚さに関係し、かつ製造時にはスラリー溶液の保持体の役割を果たすものである。ウェブの材料は当然のことながら、電解液に対し不溶性で電極反応によつて消耗しにくく、有害物質を生じないものでなければならない。このため、ポリオレフィン系繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、ガラス繊維等を原料とした織布または不織布等のウェブが利用される。

低沸点液体としては、たとえばアルコール類の

#### 特開昭57-95071(2)

とする酸電池用セパレータの製造方法に係るものである。

本発明によるセパレータの製造には、平均粒子径10 $\mu$ m以下のポリオレフィン系粉末、シリカ系粉末が用いられる。ポリオレフィン系ポリマー粉末としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン等があげられ、シリカ系粉末としては活性白土、ニツブシール、ケイ石粉等があげられる。これら粉末のうち、特に活性白土は不純物を多く含むため、活性化(硫酸処理)を多くして金属不純物を除去しなければならない。不純物として、鉄、銅等の金属が含まれていると電解液によつてそれが溶解し、金属イオンになり、電池反応電圧を上げ電解反応電圧を上げ、電池の寿命を短くしたり、自己放電を大きくするので、不純物を除去したものをを用いるべきである。

前記ポリオレフィン系粉末およびシリカ系粉末の平均粒子径は、それによつて電池用セパレータ

のような速乾性のものが望ましいが、実際上は水が用いられる。

ポリオレフィン系粉末の低沸点液体による分散液は、通常固形分濃度20~40%であつて、これを基布または不織布のウェブ(厚さ0.18~0.25mm、目付30~75g/㎡)に対し、50~100g/㎡量を含浸塗布後、乾燥し、カレンダー処理すれば目的とする酸電池用セパレータが得られる。

ポリオレフィン系粉末とシリカ系粉末の混合物を低沸点液体でスラリー化したものでは、スラリーを基布または不織布に含浸させ、ドクタナイフあるいは二本ロールのギャップ等を利用して前記所定量を塗布する。

ウェブに塗布する場合ウェブの空隙が大きい程、スラリー付着量が多くなるので、要求されるセパレータの厚さによつてウェブ空隙量を適定する必要がある。

含浸塗布したウェブシートを乾燥する場合、含浸されたポリオレフィン系粉末が完全に溶解するような条件で行うと、微孔径のセパレータは得られなくなる。

乾燥したウェブシートは金属—金属の組合せロールまたは金属—弾性体の組合せロールによつてカレンダー処理する。この場合、金属ロールを加温してウェブ中のポリオレフィン系粉末とウェブ、またはシリカ系粉末とが一体化し、シリカ系粉末がウェブからはがれないため、熱ロールによつて軟化させるか、溶解したポリオレフィン系粉末でウェブやシリカ粉末を一体化させる。

金属ロールを加温しないでカレンダー処理をしたセパレータは、ウェブからシリカ系粉末、ポリオレフィン系粉末がはく離するので、このような場合は、カレンダー処理後にセパレータを熱処理し、ポリオレフィン系粉末を溶解させ、ウェブとシリカ系粉末を一体化させる。

第 1 表

カレンダー温度(℃)	本 発 明			比較例		紙セパ
	60	70	80	40	120	
電気抵抗	6.5×10 <sup>-4</sup>	7.5×10 <sup>-4</sup>	8.5×10 <sup>-4</sup>	5.0×10 <sup>-4</sup>	100×10 <sup>-4</sup>	12~30×10 <sup>-4</sup>
最大孔径	13	8	7	15	1.0以下	20~30

注・電気抵抗： $\Omega/\text{cm}^2/\text{枚}$  JIS C 2313により測定、以下各実施例に共通

電池用セパレータとして孔径が小さいことが必要であるが、第1表から本発明が特に好適であることがわかる。

#### 実施例 2

シリカ粉末〔活性白土（商品名 シルトン A、AK）（以下白土）〕に各粒子径のケイ石粉を20重量%混入したものに、実施例1で使用するPBデスパーションを15重量%配合し水溶液を用いてスラリーとし、このスラリーをガラス繊維による不織布（厚さ0.25mm、目付2.0g/cm<sup>2</sup>）

特開昭57- 95071 (3)

以上のようにすれば従来の不利、欠点を解決した酸電池用セパレータが得られる。つぎに実施例をあげる。

#### 実施例 1.

ポリオレフィン系粉末としてポリエチレン（商品名 ケミバーン）（以下PEとする）の平均粒子径5 $\mu\text{m}$ 40gを水100gに分散させたものを、ポリエステル繊維による不織布（厚さ0.2mm、目付70.0g/cm<sup>2</sup>）に約100g/cm<sup>2</sup>塗布し、乾燥後、カレンダー処理して酸電池用セパレータを製造した。この場合、カレンダー温度を変化させ、最大孔径と電解液として比重1.20の硫酸を含浸したときの25℃における電気抵抗を測定したところ、第1表の結果を得た。

に含浸し、塗布量300g/cm<sup>2</sup>となるようにスクイズナイフでしぼつたのち低温乾燥後、熱カレンダーをしてセパレータを得た。

第 2 表

粒子径	本 発 明			比 較 例	
	5	10	20	30	50
電気抵抗	8.5×10 <sup>-4</sup>	8.5×10 <sup>-4</sup>	8.0×10 <sup>-4</sup>	7.0×10 <sup>-4</sup>	6.0×10 <sup>-4</sup>
最大孔径(μ)	7.0	10	20	25	40

上表に示すように粒子径が20 $\mu$ 以上のものが含まれると孔径がいちじるしく悪くなり、セパレータとして不適当である。

#### 実施例 3

白土にPEを各種濃度に配合し水溶液を作り、ガラス繊維による不織布に含浸し、塗布量300g/cm<sup>2</sup>になるように塗布量を調整し乾燥後、カレンダー処理を行つたのち、100℃×5分間の熱処理後得られたセパレータの測定結果を示す。

第 3 表

	本 発 明					比 較 例	
PE 濃 重量%	7	15	27	36	70	4	80
電気抵抗	$7 \times 10^{-4}$	$8.5 \times 10^{-4}$	$13 \times 10^{-4}$	$19 \times 10^{-4}$	$30 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$9 \times 10^{-2}$
最大孔径	7	7	7.8	9.2	15	20	20

第3表の結果から最大孔径を15 $\mu$ 以下にしようとするれば、すくなくとも5〜70%にする必要があり、4%以下ではシリカ粉末とウェブの一体化が困難になる。

## 実施例 4.

白土にPE 15 重量%配合の水溶液スラリーを作りガラス繊維の不織布に300g/㎡量塗布し乾燥してセパレータを作った。その後で熱処理100℃×5分間をカレンダーの前後で行って得られたセパレータの特性は第4表のとおりであった。

第 4 表

	本発明	比 較 例		
	カレンダー後 熱処理	カレンダー前 熱処理	カレンダー 品	カレンダー なし
電気抵抗	$8.5 \times 10^{-4}$	$8.5 \times 10^{-4}$	$7.0 \times 10^{-4}$	$6.5 \times 10^{-4}$
最大孔径 ( $\mu$ )	7	20	15	20

第4表からわかるように、カレンダーを行うことにより電気抵抗は大きくなる傾向にあるが最大孔径は小さくなる。また、カレンダー前の熱処理と、後の熱処理ではカレンダー後の熱処理の方が最大孔径は小さくなる。

セパレータの7行(粉末)と不織布の一体化の点でみると、カレンダーなしより、カレンダー品がより一体化が進み、さらにカレンダー熱処理の方がより強固となる。

## 実施例 5.

白土にPE 15 重量%配合のアルコール溶液と

水溶液でスラリーを作りガラス不織布に300g/㎡量塗布し、乾燥後、カレンダー処理を行ったもの、100℃×5分間の熱処理後得られたセパレータの測定結果を示す。

第 5 表

		本 発 明		比較例
スラリー溶液	メタノール (%)	100	50	
	水 (%)		50	100
電気抵抗 ( $\times 10^{-4} \Omega \text{cm}^2 / \text{枚}$ )		7.5	7.5	8.5
最大孔径 ( $\mu$ )		7.0	8.0	7.0

上記の結果から速乾性スラリー溶液の液体ではほとんどセパレータ特性には影響ない。

特許出願人

藤倉工業株式会社

代 理 人

弁護士 山本 亮